

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-363017

(43)Date of publication of application : 15.12.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/027
G03F 7/20

(21)Application number : 03-219614

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.08.1991

(72)Inventor : YAMAGUCHI HIDENORI
MURAI FUMIO
HASEGAWA NORIO
SAKAMIZU TOSHIO
SHIRAISHI HIROSHI

(30)Priority

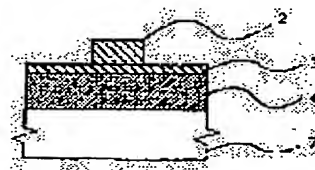
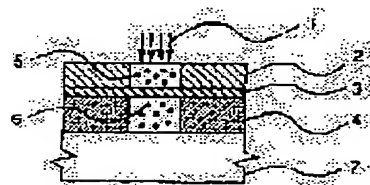
Priority number : 02337109 Priority date : 30.11.1990 Priority country : JP

(54) PATTERN FORMATION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide material and method for coping with abnormality of pattern sectional configuration caused by application type glass especially when chemical amplification resist is used for an upper layer of a multilayer resist regarding a resist treatment process.

CONSTITUTION: Organic compound 4 containing acid generation agent, application type glass 3 and a chemical amplification resist 2 are laminated on an application substrate 7 one by one, and energy beam 1 is projected to process the resist 2. It is possible to cope with pattern sectional abnormality of a chemical amplification resist stably without requiring a complicated treatment process. Therefore, ULSI manufacturing and study can be developed with good reproducibility.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3118887号

(P3118887)

(45) 発行日 平成12年12月18日 (2000. 12. 18)

(24) 登録日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 6 3

G 0 3 F 7/20

5 2 1

G 0 3 F 7/20

5 2 1

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-219614

(22) 出願日 平成3年8月30日 (1991. 8. 30)

(65) 公開番号 特開平4-363017

(43) 公開日 平成4年12月15日 (1992. 12. 15)

審査請求日 平成10年4月24日 (1998. 4. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平2-337109

(32) 優先日 平成2年11月30日 (1990. 11. 30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 山口 秀範

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 村井 二三夫

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 長谷川 昇雄

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74) 代理人 100075096

弁理士 作田 康夫

審査官 芝 哲央

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に、酸発生剤を含有する第1の有機化合物膜を形成する工程と、

前記第1の有機化合物膜上に、塗布ガラス膜を形成する工程と、

前記塗布ガラス膜上に、化学増幅系レジスト膜を形成する工程と、

前記化学増幅系レジスト膜を露光して所望のパターンを形成する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】 前記酸発生剤は、オニウム塩、スルホン酸エステルまたはハロゲン化合物であることを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】 前記反射防止膜上に、塗布ガラス膜を形成する工程と、

2

前記塗布ガラス膜上に、化学増幅系レジスト膜を形成する工程と、

前記化学増幅系レジスト膜を露光して所望のパターンを形成する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項4】 基体上に、第1の化学増幅系レジスト膜を形成する工程と、

前記第1の化学増幅系レジスト膜上に、塗布ガラス膜を形成する工程と、

10 前記塗布ガラス膜上に、第2の化学増幅系レジスト膜を形成する工程と、

前記第2の化学増幅系レジスト膜を露光して所望のパターンを形成する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項5】 基体上に、第1の化学増幅系レジスト膜を

形成する工程と、

前記第1の化学増幅系レジスト膜をベーキングする第1のベーキング工程と、

前記第1の化学増幅系レジスト膜上に、塗布ガラス膜を形成する工程と、

前記塗布ガラス膜上に、前記第1の化学増幅系レジスト膜と同材料の第2の化学増幅系レジスト膜を形成する工程と、

前記第2の化学増幅系レジスト膜を第1のベーキング工程とは異なる条件にてベーキングする第2のベーキング工程と、

前記第2の化学増幅系レジスト膜を露光して所望のパターンを形成する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項6】基体上に、酸発生剤を含有するシリコン樹脂膜を形成する工程と、

前記シリコン樹脂膜上に、化学増幅系レジスト膜を形成する工程と、

前記化学増幅系レジスト膜を露光して所望のパターンを形成する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項7】基体上に、酸発生剤を含有する塗布ガラスを形成する工程と、

前記塗布ガラス膜上に、化学増幅系レジスト膜を形成する工程と、

前記化学増幅系レジスト膜を露光して所望のパターンを形成する工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はULSI製造などにおけるリソグラフィ技術に係り、特に化学増幅系レジストを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ULSIの高集積・高密度化は3年に4倍の勢いで進められており、既に4メガビットDRAMの量産化および16メガビットDRAMの試作が為されている。これに伴って微細加工に要求される寸法は0.8μmから0.5μm、さらに0.5μm以下へと益々微細化している。微細化のトレンドに対応するために、各種リソグラフィ技術において解像性を向上する検討が進められている。

【0003】現在のリソグラフィの主流であるホトリソグラフィでは、解像性向上のために従来量産に用いていた光よりさらに短波長の光を利用するパターン形成方法が検討されている。しかし、短波長化によりレジスト材料内での光の吸収が高くなるため、パターンの形状が劣化しやすいことが問題である。この問題を解決するため、高い光透過率のレジスト材料が必要とされている。また次世代を担う電子線リソグラフィにおいては、低い

生産性を改善するために高感度のレジスト材料が望まれている。

【0004】最近ジェー・バック・サイ・テクノロジーズ6(1)、ジャン/フェブ'88ピーピー319-322、"ナノリソグラフィ ウイズ アン アシッドカタライズド レジスト" (J. Vac. Sci. Technol. B6(1), Jan/Feb '88pp319-322, "Nanolithography with an acid catalyzed resist") や同pp379-383, キャラクタリゼーション オブ ア ハイ・リゾリューション ノボラック ベースド ネガティブ エレクトロン・ビーム レジスト ウイズ 4マイクロクーロン/スクエアセンチメートル ("Characterization of a high-resolution novolak based negative electron-beam resist with 4μC/cm² sensitivity") にも述べられているように、化学増幅反応すなわち触媒作用を利用した新たな高性能レジスト材料が注目を浴びている。

【0005】この化学増幅反応を利用したレジスト材料には、エネルギー線の照射によって触媒となる物質を生成する材料が新たに含まれており、エネルギー線の照射によって生じた中間物質がその後の加熱処理等の処理工程時にレジストの反応の触媒となり、反応が効率的に進むという特徴がある。このため従来のレジスト材料に比べ透過率、およびレジストの感度を高くできる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが前記化学増幅系レジストを塗布型ガラス（塗布ガラスとは一般的に図8に示すようなシロキサン構造をとるものを言う。ここで、Z1、Z2はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アセトキシ基、水酸基、水素、もしくはシロキサン化合物となりうる。また、nは塗布ガラスの平均縮合数を表す。）上に応用すると、レジストパターン断面形状に異常を生じることが発明者等の実験で明らかになった。このレジスト断面の形状異常現象は、該下地材料近傍でレジスト材料内の触媒物質が減少し、レジスト膜厚方向に触媒物質の不均一分布が生じるために起る問題である。特にエネルギー線を照射した部分が残存するネガ型レジストにおいては、パターンの底辺部分に異常な食い込みが生じ、レジストパターンの倒れやハガレを誘起するため、解決しなければならない重要な問題である。この現象について図2を用いて、さらに詳しく説明する。

【0007】下層に有機化合物からなる反射防止用膜204、中間層に塗布型ガラス203、上層に例えばネガ型の化学増幅系レジスト202を配置する3層レジスト法を用いてレジストの加工を行う場合、エネルギー線201を照射した部分には触媒物質205が生じ、パターンの潜像が形成される。しかし、塗布型ガラス203によって、該レジスト202内の触媒物質205が減少するため、該レジスト202内に触媒物質の欠落した部分206が生じる。従って、該レジスト内部の触媒物質の分布状態は(a)のように不均一になる。触媒物質は架橋

反応を促す働きをするため、触媒物質を欠いた部分については架橋が起こらないため、(b)のようにレジスト現像後の断面形状に異常が生じる。このため化学増幅系レジストの適用対象となり得る下地材料の種類は著しく狭められ、ULSI製造分野の利用が困難になる。

【0008】そこで本発明は、このようなパターン断面の異常食い込み現象を解消し、下地の材料に拘らず、上記レジスト材料適用の汎用化を図ることを目指すものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的は、化学増幅(触媒)反応利用のレジスト材料を適用する場合において、前記レジストを塗膜形成すべき塗布ガラス、もしくは塗布ガラス下層に触媒となる物質の発生剤を含有する材料を用いることにより達成される。一般にこの触媒としては酸を用い、触媒となる物質の発生剤として酸発生剤を用いることが多い。以下説明ではこの酸触媒系の材料を用いることにする。

【0010】

【作用】塗布型ガラスによるレジスト内の酸の減少を何らかの方法で相殺し、正常なパターン形成を目的とした対策方法の検討を行った。以下これについて図1を用いて説明する。

【0011】(a)に示すように該塗布型ガラス3の下層に酸発生剤を含有した有機化合物4の層を設け、化学増幅系レジスト2を加工する場合、エネルギー線1を照射するとレジスト2内に酸5が発生する。同時に、該エネルギー線1が該有機化合物膜7内に到達することにより、該有機化合物膜7内にも酸5が発生する。ここで、該レジスト2内で欠落分に相当する酸は下層の該有機化合物の膜から拡散してくる酸5で補われるためレジスト2内の酸5に濃度の分布が生じなくなる。当然結果は(b)のように該レジスト2のパターン形状は何ら問題のない正常な矩形断面形状を得ることができる。

【0012】上記のように酸発生剤を含有する有機化合物の層を塗布型ガラスの下地材料に用いることで、前記パターン断面形状を正常にできる作用があることを確認した。

【0013】なお、酸発生剤としては、例えばオニウム塩、スルホン酸エステル、ハロゲン化合物等を用いることができる。

【0014】

【実施例】

(実施例1)第1の実施例は、光酸発生剤を溶液に対し5%添加した、光吸収係数が概ね1の有機系のベース樹脂を3層レジストの下層膜(反射防止膜)として用いた場合の断面異常対策の例である。以下図3を用いて詳細を説明する。

【0015】被加工基板307上に該有機系のベース樹脂304を1.6 μ m塗膜形成し、ホットプレート式ベ

ーク装置で230℃、6分間ベークして材料を不溶化させた。次いで、この上に塗布ガラス303を塗膜形成し、同じく230℃で6分間ベークして材料を緻密化した。上層レジストの塗布前に疎水化処理を施した。その後、化学増幅系ネガ型ホトレジストTHMR-i100(東京応化製)302を塗膜形成し、該装置で90℃、2分間ベークし溶媒を揮発させた。パターンの露光301にはi線縮小投影露光装置(NA=0.42)を用い、(a)にあるように所望のパターンを転写した。さらに露光後ベークを110℃で2分間行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド濃度2.38%の溶液にて現像することにより(b)のようにパターンを形成した。上記レジストパターン断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、パターン断面には何ら異常のない良好な矩形断面を確認できた。なお、光吸収係数の範囲は0.02~2で用いることができる。但し、パターンの形状寸法精度、安定性の面から光吸収係数の範囲は0.08~1.2がより望ましい。

【0016】(実施例2)第2の実施例は上層に化学増幅系レジストSAL601(シップレイ・ファーマー・イースト社製)402、中間層に該塗布ガラス403、下層材料に該レジストTHMR-i100(404)を用い、パターン断面異常対策を行った場合の例である。以下図4を用いて詳細を説明する。該THMR-i100(404)および塗布ガラス(403)は塗布後にそれぞれ230℃、6分間のベークを行った。次いで表面の疎水化処理、塗布、80℃、30分間のソフトベークを行った後、加速電圧30kVの電子線描画装置を用いて(a)のように所望のパターンを露光した(401)。その後ベーク処理、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(0.27規定)溶液による現像処理にて(b)のようにパターンを形成した。実施例1と同様にパターン断面には何ら異常のない良好な矩形断面がえられた。

【0017】(実施例3)実施例3は化学増幅系ネガ型ホトレジスト材料THMR-i100(東京応化製)502を多層レジスト法の上層材料と新たに塗布ガラス下に塗膜形成し、4層レジスト構造でパターンの断面異常対策を行った場合の例である。図5を用いて詳細を説明する。

【0018】被加工基板507上に光の反射防止用膜として有機系の光吸収性下層材料(日立化成商品名:RAYCAST(RB3900B))508を1.6 μ m塗膜形成し、ホットプレート式ベーク装置で230℃、6分間ベークし材料を不溶化させた。次いで、レジストTHMR-i100(504)を塗膜形成し、同様に材料を不溶化させた。この上に塗布ガラス材料(503)を塗布し、同じく230℃で6分間ベークし材料を緻密化した。上層レジストの塗布前に疎水化処理を施した。その後、レジストTHMR-i100(502)を塗膜形

成し、該装置で90℃、2分間ベークし溶媒を揮発させた。パターンの露光にはi線縮小投影露光装置(NA=0.42)を用い、(a)のようにi線(501)を用いて所望のパターンを転写した。さらに露光後ベークを110℃で2分間行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド濃度2.38%の溶液にて現像することにより(b)のようにパターンを形成した。上記レジストパターン断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、パターン断面には何ら異常がなく、微細なパターンまで良好な矩形断面形状で加工することができた。

【0019】(実施例4)第4の実施例は酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレイトを添加したシリコン樹脂を三層レジストの中間層としてレジストパターンを形成した例である。図6を用いて詳細を説明する。

【0020】メタノールを主成分とする該シリコン樹脂溶液のガラスの固形分に対して5%の量の該酸発生剤を添加し、該シリコン樹脂(603)をシリコン基板上(607)に0.1μm塗膜形成した。なお、604は有機系の反射防止膜である。次いで、200℃の温度で30分間ベークし該シリコン樹脂(603)の溶媒を揮発させた。これに疎水化表面処理を施し、化学増幅系レジスト材料SAL601(シップレイ・ファー・イースト社)602を0.5μm膜厚で塗膜形成し、加速電圧30kVの電子線描画装置で(a)のように電子線(601)を用いてパターンを描画した。さらに露光後ベークを110℃で10分間行ない、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(0.27規定)の溶液にて現像することにより(b)のようにパターン形成した。上記レジストパターン断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、パターン断面には何ら異常がなく、良好な矩形断面を形成することができた。

【0021】(実施例5)第5の実施例はチタン系塗布ガラスに酸発生剤トリフェニルスルホニウムトリフレイトを該塗布ガラスの固形分に対して5%の量を添加した材料をポジ型化学増幅系レジストの下層材料に用いた場合の例である。図7を用いて説明する。

【0022】上記酸発生剤を添加した塗布ガラス材料(703)を被加工基板(704)上に積層し、さらに上層に該ポジ型レジスト(702)を積層し、電子線(701)を用いて露光してパターンを形成した場合(a)においても、実施例1と同様に断面異常の問題を解消できた(b)。

【0023】また、本実施例によれば、ノボラック樹脂と溶解阻害剤と酸発生剤から構成されるポジ型化学増幅系レジストをチタン酸化物とシリコン酸化物の混合系の塗布ガラス膜上でパターン加工するとレジスト底面部分の不溶化する問題を対策することができる。

【0024】なお、本発明の概念は化学増幅系レジストの断面形状異常を酸発生剤を含有する材料で回避する方法にあるため、酸発生剤を添加できる材料であれば塗膜

タイプのシリコン樹脂もしくは塗布ガラスに限らず他の下地材料でも良いことは言うまでもない。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、従来の多層レジストプロセスに何ら複雑な処理を加えることなく、ある種の下地材料に起因する化学増幅系レジストパターンの断面形状異常を回避することができる。この際の上層の化学増幅系レジストの酸の種類、および含有量は、下層に設ける材料に含有するものとの組合せを考慮すれば必ずしも同じでなくともよい。また今回は、化学増幅系レジストの酸の消失により起こるパターン断面異常の対策方法についてのみ述べたが、これ以外の材料においても、材料内の物質の揮発もしくは拡散に起因し異常現象が生じた場合は、消失した物質を下層の材料から補うといった本発明と同じ概念で、同様の効果が得られるものである。このため、今後益々高集積化するULSI等の半導体素子や超微細デバイスの製造に用いる、触媒物質の反応を利用した化学増幅系レジスト等の性能を有効に引出すことができ、これらの素子のさらなる高度化を強力に推進するものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸発生剤を添加した有機系の下層材料を多層レジスト法の下層材料に用い、断面異常対策の機構を説明する図。

【図2】通常の塗布型ガラスを多層レジスト法の中間層材料に用いた場合の断面異常の発生原因を説明する図。

【図3】光酸発生剤を添加した反射防止膜を多層レジストの下層材料に用いて、上層の化学増幅系レジストを加工した実施例を説明する図。

【図4】多層レジストの下層材料に化学増幅系レジストを用いて、上層の化学増幅系レジストを加工した実施例を説明する図。

【図5】4層構造の多層レジストの上層と塗布ガラス下層に化学増幅系レジストを用い、上層の化学増幅系レジストを加工した実施例を説明する図。

【図6】酸発生剤を添加したシリコン樹脂を多層レジストの中間層材料に用いて化学増幅系レジストを加工した実施例を説明する図。

【図7】酸発生剤を添加した塗布ガラスを化学増幅系レジストの下層材料に用い、レジストを加工した実施例を説明する図。

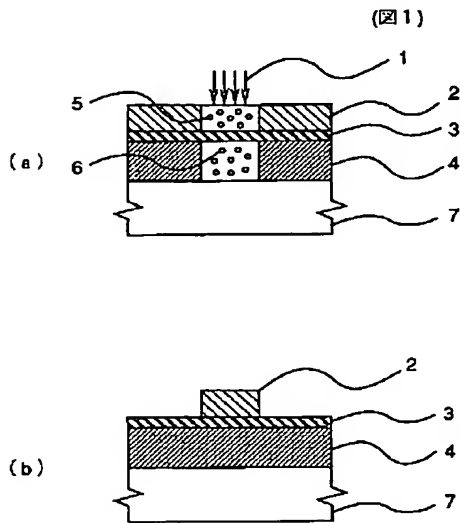
【図8】塗布ガラスの一般的な構造を表す図。

【符号の説明】

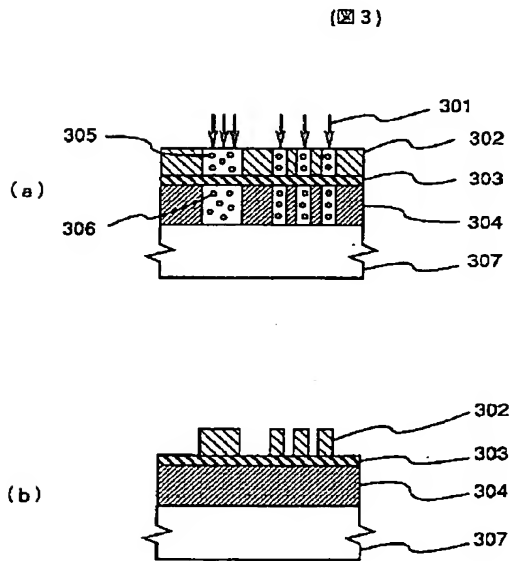
1, 201...エネルギー線、301, 501...i線、401, 601, 701...電子線、2, 202...化学増幅系レジスト、302, 404, 502, 504...化学増幅系レジストTHMR-i100、402, 602...化学増幅系レジストSAL601、702...ポジ型化学増幅系レジスト、3, 203, 303, 403, 503...塗布型ガラス、603...酸発生剤を添加したシリコン樹

脂、703…酸発生剤を添加した塗布ガラス、4、304…酸発生剤を添加した有機系の反射防止用膜、204、404、504、604…有機系の反射防止用膜、5、205、305、405、505、605、705…触媒 *

【図1】

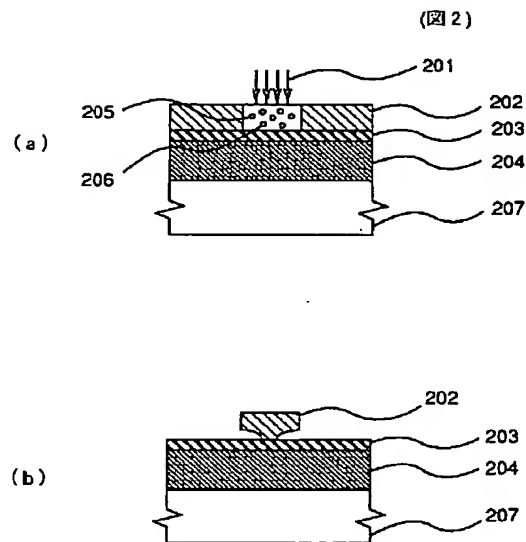


【図3】

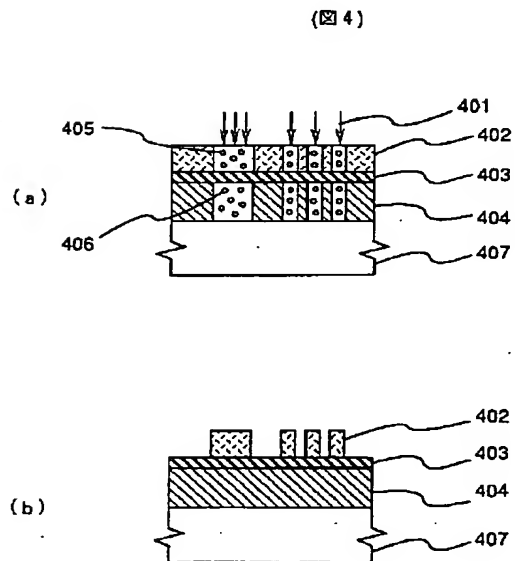


* (酸)、6、206、306、406、506、606、706…触媒(酸)の欠落した部分、7、207、307、407、507、607、704…被加工基板。

【図2】

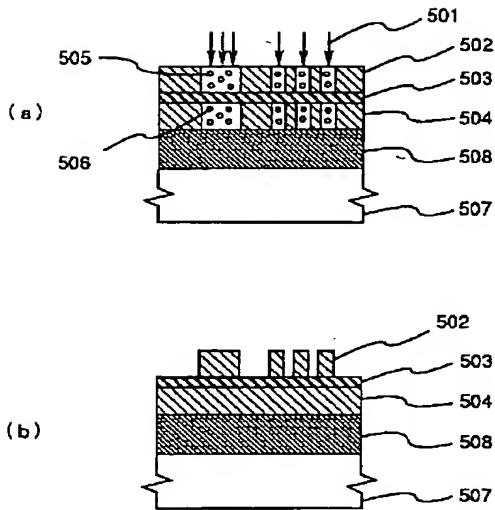


【図4】



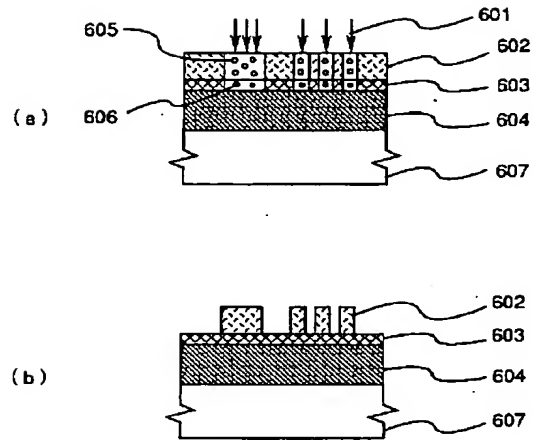
【図5】

(図5)



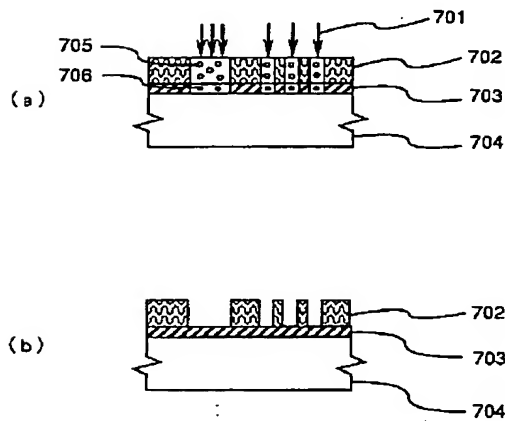
【図6】

(図6)



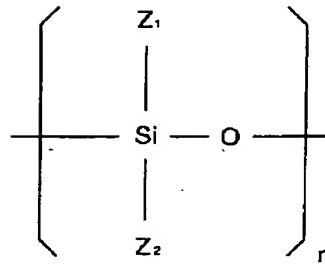
【図7】

(図7)



【図8】

(図8)



フロントページの続き

(72)発明者 逆水 登志夫
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内
(72)発明者 白石 洋
東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地
株式会社日立製作所中央研究所内

(56)参考文献 特開 平2-278265 (J P, A)
特開 平2-251963 (J P, A)
特開 平2-248953 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01L 21/027

G03F 7/20 521